

Process for the preparation of carboxylic acid esters

Patent number: DE3105399
Publication date: 1982-10-21
Inventor: SCHLEPPINGHOFF BERNHARD DIPL C (DE);
LEBLANC HANS DIPL CHEM DR (DE); MALLMANN
KARL-HEINZ (DE)
Applicant: ERDOELCHEMIE GMBH (DE)
Classification:
- **International:** C07C67/04; C07C67/00; (IPC1-7): C07C67/04
- **European:** C07C67/04
Application number: DE19813105399 19810214
Priority number(s): DE19813105399 19810214

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3105399

The present invention relates to a process for the preparation of carboxylic acid esters by reaction of olefins with aliphatic or aromatic carboxylic acids. The reaction according to the invention is performed on acidic ion exchangers whose acid groups are partially neutralised by cations. By this means, the undesired formation of oligomers or polymers is largely suppressed. Depending on the sensitivity to polymerisation of the olefins to be reacted, 1 to 50% of all acid groups present are neutralised when using olefins and/or carboxylic acids which are only slightly sensitive to polymerisation. When using olefins and/or carboxylic acids which are highly sensitive to polymerisation, about 35 to 85% of all the acid groups of the ion exchanger present are neutralized. Monovalent cations are preferably employed for neutralisation. In addition to metal cations, the hydronium ion, the ammonium ion or various alkylammonium ions can be employed. The process according to the invention can be carried out at a temperature of about 0 to 140 DEG C and a pressure of about 0.5 to 100 bar.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ Aktenzeichen:
⑯ Anmeldetag:
⑯ Offenlegungstag:

P 31 05 399.8
14. 2. 81
21. 10. 82

⑯ Anmelder:
EC Erdölchemie GmbH, 5000 Köln, DE

⑯ Erfinder:
Schleppinghoff, Bernhard, Dipl.-Chem. Dr.; LeBlanc, Hans,
Dipl.-Chem. Dr.; Mallmann, Karl-Heinz, 4047 Dormagen, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit aliphatischen bzw. aromatischen Carbonsäuren. Die erfindungsgemäß Umsetzung wird an sauren Ionenaustauschern vorgenommen, deren Säuregruppen teilweise durch Kationen neutralisiert sind. Hierdurch wird die unerwünschte Bildung von Oligomeren oder Polymeren weitgehend unterdrückt. In Abhängigkeit von der Polymerisationsempfindlichkeit der umzusetzenden Olefine werden beim Einsatz von wenig polymerisationsempfindlichen Olefinen und/oder Carbonsäuren 1 bis 50% aller vorhandenen Säuregruppen neutralisiert. Beim Einsatz von stark polymerisationsempfindlichen Olefinen und/oder Carbonsäuren werden etwa 35 bis 85% aller vorhandenen Säuregruppen des Ionenaustauschers neutralisiert. Zur Neutralisation werden bevorzugt einwertige Kationen eingesetzt. Neben Metallkationen sind auch das Hydrogenion, das Ammoniumion oder verschiedene Alkylammoniumionen einsetzbar. Das erfindungsgemäß Verfahren kann bei einer Temperatur von etwa 0 bis 140° C und einem Druck von etwa 0,5 bis 100 bar durchgeführt werden.

(31 05 399)

DE 3105399 A1

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit Carbonsäuren in Gegenwart von sauren Ionenaustauschern, dadurch gekennzeichnet, daß man Ionenaustauscher, bei denen die Säuregruppen teilweise durch Kationen neutralisiert sind, bei 0 bis 140°C und 0,5 bis 5 100 bar einsetzt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen des Ionenaustauschers Sulfonsäuregruppen sind. 10
- 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix des Ionenaustauschers ein mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol ist. 15
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des sauren Ionenaustauschers beim Einsatz wenig polymerisationsempfindlicher Olefine und/oder Carbonsäuren 20 1 - 50 % aller vorhandenen Säuregruppen beträgt.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des sauren Ionenaustauschers beim Einsatz stark polymerisationsempfindlicher Olefine und/oder Carbonsäuren 25 35 - 85 % aller vorhandenen Säuregruppen beträgt.

EC 119

- 27 -

• 2.

- 6) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation einwertige Kationen eingesetzt werden.
- 7) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Kation das Hydroniumion H_3O^+ eingesetzt wird.
- 8) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der teilweise neutralisierte Ionenaustauscher in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Reaktionspartnern, bei diskontinuierlicher Reaktionsführung eingesetzt wird.
- 9) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der teilweise neutralisierte Ionenaustauscher bei kontinuierlicher Reaktionsführung in einer Menge von 10 bis 200 Gew.-%, bezogen auf den stündlichen Durchsatz an Gesamtmenge des Olefins und der Carbonsäure eingesetzt wird.
- 10) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei 20 bis 120°C und einem Druck von 1 bis 20 bar gearbeitet wird.

. 3.

EC Erdölchemie GmbH

Köln-Worringen

Ha/bc/c

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit aliphatischen bzw. aromatischen Carbonsäuren.

Es ist bekannt, daß man Olefine mit Carbonsäuren in Gegenwart von starken Mineralsäuren oder Lewissäuren verestern kann. Diese Säuren haben eine Reihe von Nachteilen, wie Korrosionsprobleme, Probleme der Abtrennung der Säuren vom Reaktionsgemisch, die Gefahr der Esterrückspaltung bei unvollkommener Abtrennung der Säure und die Polymerisation der eingesetzten Olefine im Maße ihrer Polymerisationsneigung.

Bekannt ist auch die Veresterung von Olefinen mit Carbonsäuren in Gegenwart von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Ionenaustauschern. So wird die diskontinuierliche Veresterung von i-Buten mit verschiedenen Mono- und Dicarbonsäuren mittels wasserfreier sulfonierter Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate

EC 119

- 6 -
- 4.

als Katalysatoren in US-PS 3 037 052 beschrieben. Der Einsatz makroporöser sulfonsaurer Ionenaustauscher zur kontinuierlichen Herstellung von Isopropylestern aus Propylen wird in der DE-OS 2 306 586 beansprucht.

- 5 Die sauren Ionenaustauscher haben aber mit den Mineral- und Lewissäuren gemeinsam den Nachteil, daß auch sie beim Einsatz polymerisationsempfindlicher Olefine neben der katalytischen Veresterung stets Oligomere und/oder Polymere aus diesen Olefinen bilden. Speziell beim Einsatz von Olefinen mit konjugierten Doppelbindungen entstehen statt der gewünschten Ester überwiegend solche unerwünschten Polymerivate. Das gleiche Problem entsteht beim Einsatz ungesättigter Carbonsäuren als Säurekomponente bei der Veresterung.
- 10
- 15 Aus der DE-OS 27 06 465 ist es ferner bekannt, aus Butadien-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffströmen selektiv das i-Buten durch Veretherung mit einem niederen Alkanol zu entfernen, wobei in Gegenwart eines sulfonierten vernetzten Polystyrols gearbeitet wird,
- 20 das teilweise mit Alkaliionen belegt ist, um eine unerwünschte Veretherung des Butadiens zu unterdrücken.

- Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit Carbonsäuren in Gegenwart von sauren Ionenaustauschern gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Ionenaustauscher, bei denen die Säuregruppen teilweise durch Kationen neutralisiert sind, bei 0 bis 140°C und 0,5 bis 100 bar einsetzt.
- 25

- 5 -

• 5 •

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden saure Ionenaustauscher eingesetzt. Solche Ionenaustauscher enthalten beispielsweise Carboxylgruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen. Die polymere Matrix kann hierbei durch Polymerisation oder Polykondensation entstanden sein und beispielsweise vernetzte Styrol-Divinylbenzol-Polymeren, vernetzte Phenol-Formaldehyd-Kondensate oder vernetzte Polyacrylharze umfassen. Bevorzugt werden Sulfonsäuregruppen enthaltende Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Phenol-Formaldehyd-Kondensate, besonders bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthaltende Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate, eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Ionenaustauscher haben eine Ionenaustauscherkapazität von beispielsweise 1 bis 8 Milliäquivalent, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 3 bis 5, pro g trockene Ionenaustauschersubstanz.

Erfindungsgemäß werden die Säuregruppen der genannten sauren Ionenaustauscher teilweise durch Kationen neutralisiert. Als Kationen hierfür seien beispielsweise einwertige, zweiwertige oder dreiwertige, bevorzugt einwertige Kationen genannt. Beispiele für solche Kationen sind die von den folgenden Metallen abgeleiteten Ionen: Aluminium, Eisen, Zink, Cadmium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kupfer, Silber, Lithium, Gallium, Kupfer, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ferner das Hydroniumion H_3O^+ , das Ammoniumion und Alkylammonium-Ionen. Bevorzugte Verwendung finden

- A -
6.

Metallionen mit Radien im Bereich von etwa 0,9 bis etwa 1,7 Å. Dies entspricht etwa der bereits genannten Bevorzugung der einwertigen Kationen vor den zwei- und dreiwertigen Kationen. Beispielsweise seien die 5 folgenden Ionenradien einwertiger Ionen genannt (Handbook of Chemistry and Physics 1968/69, Seite F 152/153):

	Ion (einwertig)	Li	Ga	Cu	Na	Ag	K	NH ₄	Rb	Cs
10	Radius in Å	0,68	0,81	0,96	0,97	1,26	1,33	1,43	1,47	1,67

Die Säuregruppen der eingesetzten sauren Ionenaustauscher werden mit den genannten Kationen teilweise neutralisiert. Der Grad der Neutralisation richtet sich nach der Polymerisationsempfindlichkeit der eingesetzten Olefine beziehungsweise der Carbonsäuren. 15 Er liegt bei wenig polymerisationsempfindlichen Einsatzstoffen beispielsweise bei 1-50 %, bevorzugt 3-40 %, besonders bevorzugt 5-25 % und bei stark polymerisationsempfindlichen Einsatzstoffen etwa bei 35-85 %, bevorzugt 20 40-80 %, bevorzugt 45-75 % aller vorhandenen Säuregruppen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden und mit den genannten Kationen zu dotierenden Ionenaustauscher können in der Gelform oder in makroporöser Struktur, bevorzugt in makroporöser Struktur, vorliegen. Sie können sowohl 25 in Kugelform mit Kugeldurchmessern von 0,1 bis 3 mm, als auch als feingemahlenes Pulver mit Teilchengrößen von 1μ bis 0,1 mm eingesetzt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden, teilweise neutralisierten sauren Ionenaustauscher

EC 119

können die in saurer Form vorliegenden Ionenaustauscher in Wasser suspendiert werden und mit Lösungen von Salzen oder Hydroxiden der genannten Kationen behandelt werden, wobei der gewünschte Dotierungsgrad an Kationen durch die Mengen des Ionenaustauschers in saurer Form, die Kapazität des Ionenaustauschers und die Menge des zugesetzten Salzes oder Hydroxids eingestellt werden können. Nach der Aufnahme der in die wäßrige Suspension eingebrachten Kationen durch den Ionenaustauscher, was im allgemeinen in etwa einer halben bis 3 Stunden beendet ist, wird der dotierte Ionenaustauscher, beispielsweise durch Filtration, von der wäßrigen Lösung getrennt, gegebenenfalls neutral gewaschen und bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 60 bis 120°C, gegebenenfalls im Vakuum, getrocknet.

Eine weitere Variante zur Herstellung von erfindungsgemäß einsetzbaren mit Kationen dotierten sauren Ionenaustauschern besteht darin, daß der saure Ionenaustauscher in der H⁺-Form zunächst getrocknet wird, so dann in einer wasserfreien flüssigen Carbonsäure oder in der wasserfreien Lösung einer Carbonsäure in einem inerten Lösungsmittel suspendiert wird und anschließend mit der vorberechneten Menge des wasserfreien Salzes, dessen Kation zur Dotierung des sauren Ionenaustauschers vorgesehen ist, versetzt wird. Hierbei findet ein Austausch eines Teils der H⁺-Ionen des sauren Ionenaustauschers gegen das Kation des zugesetzten Salzes statt, wobei gleichzeitig die dem zugesetzten Salz zugrundeliegende freie Säure gebildet wird. In bevorzugter Weise wird bei dieser Herstellungs-

- 6 -

. 8.

- variante der saure Ionenaustauscher in der Carbonsäure suspendiert, die beim späteren Einsatz des dotierten Ionenaustauschers als Säurekomponente bei der Veresterung vorgesehen ist. Ebenso wird als zuzusetzendes Salz
- 5 ein Salz des zur Dotierung vorgesehenen Kations mit der gleichen Säure eingesetzt, die zur Herstellung der Suspension und bei der späteren Veresterung als Säurekomponente vorgesehen ist. Soll also beispielsweise der saure Ionenaustauscher mit Ammoniumionen dotiert
- 10 werden und später für eine Acetoxylierung von Olefinen eingesetzt werden, so suspendiert man diesen sauren Ionenaustauscher in Essigsäure und setzt eine vorberechnete Menge Ammoniumacetat hinzu. Für andere zur Dotierung vorgesehene Ionen und andere zur Veresterung
- 15 vorgesehene Carbonsäuren wird analog verfahren.

- Noch eine weitere Variante zur Herstellung von mit Kationen dotierten sauren Ionenaustauschern für den Fall, daß als Dotierungskation das Hydroniumion H_3O^+ verwendet wird, besteht darin, daß der getrocknete,
- 20 in der H^+ -Form vorliegende saure Ionenaustauscher in einem wasserfreien Lösungsmittel suspendiert wird, das anschließend mit der vorberechneten Menge Wasser versetzt wird. Hierbei bilden sich aus dem zugesetzten Wasser und dissoziierbaren, aber zunächst nicht disso-
- 25 ziierten H-Atomen der Säuregruppen die gewünschten H_3O^+ -Ionen. Entsprechend der vorberechneten zugesetzten Menge Wasser ist sodann ein Teil der Säuregruppen mit den gewünschten H_3O^+ -Ionen besetzt, während die restlichen Säuregruppen lediglich das ursprüngliche H-Atom

- tragen. Auch bei dieser Variante wird als wasserfreies organisches Lösungsmittel bevorzugt die Carbon-säure verwendet, die beim späteren Einsatz des dotierten Ionenaustauschers als Säurekomponente in Betracht kommt. Weitere verwendbare organische Lösungsmittel sind beispielsweise Ketone, wie Aceton oder Methyl-ethyl-keton, Nitrile, wie Acetonitril, N-disubstituierte Amide, wie Dimethylformamid, oder Äther, wie Diethyläther, Dioxan oder Tetrahydrofuran.
- 10 In den beschriebenen Varianten der Dotierung des sauren Ionenaustauschers in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel kann anschließend dieses Lösungsmittel abfiltriert, abzentrifugiert oder verdampft werden und der dotierte Ionenaustauscher erfindungsgemäß eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise wird jedoch für den Fall, daß als Lösungsmittel die gleiche Säure verwendet wurde, die später zur Veresterung eingesetzt wird, diese Säure nicht entfernt, sondern auf den späteren Veresterungsansatz angerechnet.
- 15 20 Der mit Kationen dotierte saure Ionenaustauscher kann nach der Dotierung in der ursprünglich eingesetzten Korngröße des nicht-dotierten Ionenaustauschers erfindungsgemäß eingesetzt werden. Er kann jedoch auch gemahlen werden und in einer kleineren durchschnittlichen Korngröße eingesetzt werden, die bereits beschrieben wurde.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in diskontinuierlicher und in kontinuierlicher Form durchgeführt werden. Bei der

- 8 -
• 10 •

- kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäß Verfahrens kann der teilweise durch Kationen neutralisierte saure Ionenaustauscher in einem den Reaktionspartnern durchströmtem Festbett oder Wirbelbett angeordnet sein
- 5 oder als Suspension gemeinsam mit den Reaktionspartnern in den Reaktor eingespeist werden und nach Durchlaufen des Reaktors durch geeignete Maßnahmen, beispielsweise Filtration oder Zentrifugieren, von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden, um mit frischem Einsatzmaterial
- 10 erneut erfindungsgemäß eingesetzt zu werden. Als mittlere Verweilzeit der Reaktionspartner im Reaktor in Gegenwart des teilweise mit Kationen neutralisierten sauren Ionenaustauschers bei kontinuierlicher Betriebsweise sei beispielweise eine Zeit von 0,1 bis 5, bevorzugt 0,5 bis
- 15 3 Stunden, genannt.

- Der teilweise durch Kationen neutralisierte saure Ionenaustauscher wird im erfindungsgemäß Verfahren bei diskontinuierlicher Reaktionsführung in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%,
- 20 bezogen auf die Gesamtmenge des Olefins und der Carbonsäure, und bei kontinuierlicher Reaktionsführung in einer Menge von 10 bis 200, bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf den stündlichen Durchsatz an Gesamtmenge des Olefins und der Carbonsäure eingesetzt.
- 25 Der teilweise mit Kationen neutralisierte saure Ionenaustauscher kann jedoch wiederholt eingesetzt werden, so daß bei der Betrachtung der Gesamtmenge der wiederholten Reaktionsansätze die Menge des erfindungsgemäß

- 9 -

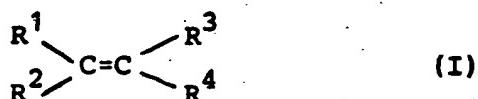
.11.

einzusetzenden, mit Kationen teilweise neutralisierten sauren Ionenaustauschers, bezogen auf die Gesamtmengen an Olefin und Carbonsäure aus allen Ansätzen, erheblich unter den angegebenen Mengen liegt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielsweise bei einer Temperatur von 0 bis 140°C, bevorzugt 20 bis 120°C und einem Druck von etwa 0,5 bis 100 bar, bevorzugt von 1 bis 20 bar, durchgeführt. Es kann grundsätzlich in der Gas- oder in der Flüssigphase durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Durchführung in der Flüssigphase. Da bei der bevorzugten Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Reaktionspartner wenigstens teilweise in der flüssigen Phase vorliegen sollen und den erfindungsgemäß eingesetzten, mit
- 10 15 Kationen dotierten Ionenaustauscher benetzen sollen, werden höhere Drücke innerhalb des genannten Bereiches vorwiegend dann angewendet, wenn bei höheren Reaktionstemperaturen die Dampfdrücke der Reaktionspartner stark ansteigen, bzw. die Normaldruck-Siedepunkte einzelner
- 15 20 oder aller Reaktionspartner überschritten sind. Geringere Drücke als die angegebene Untergrenze von 0,5 bar kommen daher nur in Ausnahmefällen in Betracht.

Als Olefine für das erfindungsgemäße Verfahren können beispielsweise solche der allgemeinen Formel

25



eingesetzt werden, in der

EC 119

- 10 -

• 12 •

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Halogen oder Cyano bedeuten, weiterhin

5 R^1 , R^2 und R^3 zusätzlich und unabhängig voneinander- der Alkoxy, Alkylcarbonyl, Carboxyl oder

R^1 und R^3 zusätzlich und unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Alkylcarbonyloxy stehen und worin weiterhin

10 R^1 und R^3 gemeinsam mit der C = C-Doppelbindung, die sie substituierten, einen Cycloalken- oder Cycloalkapolyenring, ein mehrcyclisches Ringsystem oder den Maleinsäureanhydridring bilden.

Unter den Olefinen der Formel (I) gelten solche der
15 Formel



in der

R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl bedeuten,

20 als relativ wenig polymerisationsempfindlich, während die restlichen Olefine der Formel (I), die nicht gleichzeitig unter die Formel (II) fallen als relativ stark polymerisationsempfindlich gelten.

- 11 -
• 13.

Alkyl kann hierbei beispielsweise 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome haben.
Cycloalkyl beziehungsweise Cycloalkenyl kann beispielsweise 3 bis 10, bevorzugt 5 bis 8 Kohlenstoffatome haben. Alkenyl kann beispielsweise 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4 C-Atome haben, wobei die Stellung der Doppelbindung im Alkenylrest für den Fall, daß Alkenyl mehr als 2 C-Atome enthält, sowohl in Nachbarschaft zur Doppelbindung der Formel (I) als auch in einer entfernteren Stellung zu dieser Doppelbindung stehen kann. Aryl hat beispielsweise 6 bis 14 C-Atome und ist bevorzugt Phenyl. Aralkyl hat beispielsweise 7 bis 16, bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und ist besonders bevorzugt Benzyl. Halogen ist beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, bevorzugt Fluor oder Chlor, besonders bevorzugt Chlor. Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy und Alkoxy carbonyl haben jeweils in ihren Alkylteilen 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Für den Fall, daß R¹ und R³ gemeinsam mit der C=C-Doppelbindung einen Cycloalkenring oder einen Cycloalkapolyenring bilden, hat dieser 4 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 Ringglieder und 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 2 Doppelbindungen. R¹ und R³ können auch gemeinsam mit der C=C-Doppelbindung ein mehrcyclisches Ringsystem, wie Norbornen oder andere olefinisch unge-

- 12 -
14.

sättigte polycyclische Terpene, bilden. Die genannten Substituenten können selbstverständlich ihrerseits durch weitere Gruppen substituiert sein, wie Methyl, Ethyl, Halogen, Methoxy, Ethoxy, Carboxyl oder Cyano.

5

Als Beispiele für erfundungsgemäß einsetzbare Olefine seien genannt: Ethylen, Propylen, n-Buten, i-Buten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 2-Methylpenten-1, 2-Methylpenten-2, 3-Methylpenten-2, 2,3-Dimethylbuten-1, 2,3-Dimethylbuten-2, 2-Methylhexen-1, 2-Methylhexen-2, 3-Methylhexen-2, 2,3-Dimethylpenten-1, 2,3-Dimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,3-Dimethylhexen-2, n-Penten-1, n-Hexen-1, n-Hepten-1, n-Octen-1, n-Decen-1, n-Dodecen-1, 3,3-Dimethylhepten, 2,3,4-Trimethylhepten, Styrol, *o*-Methylstyrol, *m*-Methylstyrol, *p*-Methylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Ethylstyrol, weitere an der Vinylgruppe oder im aromatischen Kern durch oben genannte Substituenten substituierte Styrole, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohexadiene, Hexadien-1,5, Butadien-1,2, Butadien-1,3, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, Pentadien-1,3, Cyclopentadien-1,3, Cyclohexadien-1,3, Cycloheptadien-1,3, Cyclooctatetraen, Myrcen, Octadien-1,7, Vinylcyclohexen, Norbornen, die Stoffgruppe der Terpene, Allylacetat, Vinylchlorid, Acrylnitril, Vinylmethylether, Vinyl-ethylether, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuremonoalkylester, Maleinsäuredialkylester, Fumarsäure, Halogenmaleinsäure, Alkylmaleinsäure.

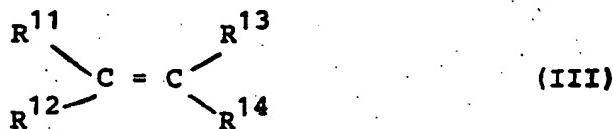
25

EC 119

- 13 -

• 15.

Im erfundungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Olefine der Formel



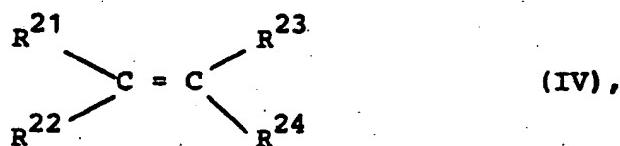
eingesetzt, in der

5 R^{11} und R^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, Halogen, Alkoxy, Carboxyl, Alkoxy carbonyl oder Cyano bedeuten, wobei R^{11} zusätzlich Alkylcarbonyl oder

10 R^{12} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen oder Cyano stehen und

15 R^{11} und R^{13} gemeinsam mit der $\text{C} = \text{C}$ -Doppelbindung, die sie substituieren, einen Cycloalken- oder Cycloalkapolyenring oder den Maleinsäure-anhydridring bilden.

Besonders bevorzugte Olefine sind solche der Formel



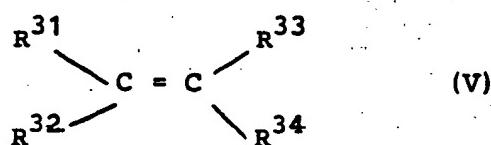
20 in der

EC 119

- 14 -
• 16 •

- R²¹ für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Phenyl, Halogen, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Cyano steht,
- R²² Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen oder Cyano bedeutet,
- 5 R²³ Wasserstoff, Alkyl oder Halogen bedeutet,
- R²⁴ für Wasserstoff oder Alkyl steht und
- R²¹ und R²³ gemeinsam mit der C = C-Doppelbindung, die sie substituieren, einen Cycloalkenring oder den Maleinsäureanhydridring bilden.

In ganz besonders bevorzugter Weise werden Olefine der Formel



eingesetzt, in der

- 15 R³¹ für Alkyl, Alkenyl, Phenyl, Halogen, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Cyano stehen und
 R³², R³³ und R³⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.
- 20 Unter den Verbindungen der Formel (IV) sind weiterhin solche der Formel



EC 119

hervorzuheben, in der

R⁴¹ Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkylcarbonyloxy und

R⁴² Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

Die genannten Olefine können selbstverständlich einzeln
5 oder im Gemisch eingesetzt werden, wobei im letzteren Fall auch Estergemische mit verschiedener alkoholischer Komponente anfallen. Weiterhin können die Olefine auch im Gemisch mit Inertstoffen eingesetzt werden. Wichtige Inertstoffe sind beispielsweise beigemischte Alkane, so
10 daß beispielsweise Kohlenwasserstoffgemische, die aus einem Olefin und einem oder mehreren Alkanen oder aus mehreren Olefinen und einem oder mehreren Alkanen bestehen, eingesetzt werden können, wie sie beispielsweise bei der Crackung oder der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, beispielsweise aus Erdöl, in Raffinerien oder petrochemischen Anlagen anfallen. Weiterhin können Kohlenwasserstoffgemische, die beispielsweise bei der Oligomerisierung von Olefinen, bei der Isomerisierung von Olefinen oder bei der Kohlenoxidhydrierung
15 entstehen, eingesetzt werden. Das Reaktionsmedium kann darüberhinaus weitere inerte Lösungsmittel, wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, Äther und/oder Ketone, enthalten.

Als Carbonsäuren für das erfindungsgemäße Verfahren

EC 119

können beispielsweise solche der Formel



(VII)

eingesetzt werden, in der
 R^7 für Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl steht.

- 5 Für die Definition von Alkyl, Alkenyl, Aryl und Aralkyl gilt der oben angegebene Bereich in gleicher Weise. Selbstverständlich können die Substituenten R^5 ihrerseits durch eine oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen und/oder Atome, beispielsweise Chlor,
10 Brom, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, Cyano, Carboxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyloxycarbonyl oder Hydroxy, bevorzugt Methyl, Ethyl, Cyano, Carboxyl oder Hydroxy, substituiert sein.

- Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Carbonsäuren sind: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Iso-
15 buttersäure, Trimethylessigsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Acrylsäure, Cyanessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Angelikasäure,
20 Tigelinsäure, Norbonencarbonsäure, Sorbinsäure, Maleinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Cyclopentancarbonsäure, Cyclooctancarbonsäure, Cyclopentencarbonsäure, Cyclohexencarbonsäure, Benzoesäure und Benzoldicarbonsäuren (1,2; 1,3; 1,4).

- ✓ -
• 19 •

Bevorzugte Carbonsäuren für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche der Formel



in der

- 5 R^{15} $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkenyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren der Formel



in der

- 10 R^{15} $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkenyl oder Phenyl bedeutet.

Das Olefin kann mit der Carbonsäure in einem Verhältnis von 0,1 bis 10 Mol, bevorzugt 0,2 bis 4 Mol Olefin je Mol Säure umgesetzt werden. Für den Fall, daß das erfindungsgemäß eingesetzte Olefin und die erfindungsgemäß eingesetzte Carbonsäure unterschiedliche Neigung zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie Polymerisationen, zeigen, wird beispielsweise bei diskontinuierlichen Ansätzen die weniger zu Nebenreaktionen neigende Komponente, in vielen Fällen die Carbonsäure, mit dem 15 dotierten sauren Ionenaustauscher vorgelegt und die zu Nebenreaktionen neigende Komponente, zumeist das Olefin, unter Rühren sukzessiv zugesetzt. Bei kontinuierlicher Verfahrensdurchführung kann es vorteil-

haft sein, die weniger zu Nebenreaktionen neigende Komponente im Überschuß zusammen mit der zweiten Komponente einzuspeisen.

- Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird der mit Kationen dotierte Ionenaustauscher durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt. Dieser kann sowohl bei diskontinuierlicher als auch bei kontinuierlicher Verfahrensweise erneut zur Reaktion eingesetzt werden. Das von diesem mit Kationen dotierten Ionenaustauscher befreite Reaktionsgemisch wird in üblicher Weise in nachgeschalteten Kolonnen fraktioniert, wobei wegen der Polymerisationsempfindlichkeit etwa nicht-umgesetzter Ausgangsstoffe oder beim Vorliegen ungesättigter Gruppen in den Reaktionsprodukten Polymerisationsinhibitoren zugesetzt werden können und wobei man weiterhin bei möglichst niedrigen Temperaturen, beispielsweise unter Anwendung von Vakuum, arbeitet. Bei Umsetzungen mit starken Säuren, beispielsweise Essigsäure oder Propionsäure kann es vorteilhaft sein, etwa überschüssige, nicht umgesetzte Säure aus dem Reaktionsgemisch, beispielsweise mit Hilfe einer Wasserwäsche, zu entfernen. Diese Säuren können wieder aufkonzentriert und erneut eingesetzt werden. Das bei der Aufkonzentration anfallende Wasser, beispielsweise eine 3 %ige wäßrige Essigsäure als Azetrop, kann erneut zur Wasserwäsche eingesetzt werden.

Mit Hilfe des erfundungsgemäßen Verfahrens gelingt es, die bisher bei der Veresterung von Olefinen beobach-

tete unerwünschte Bildung von Oligomeren oder sogar Polymeren weitgehend zu unterdrücken.

Beim Einsatz von wenig polymerisationsempfindlichen Olefinen, beispielsweise solchen der Formel (II), wie n-Buten-1 oder n-Buten-2, ist eine Neutralisation von etwa 1-50 %, bevorzugt 3-40 %, besonders bevorzugt 5-25 % der Säuregruppen des Ionenaustauschers zur Unterdrückung der Oligomerenbildung bei gleichzeitiger Erhöhung der Esterbildung ausreichend. Bei geringeren Neutralisationsgraden ist weiterhin der Einfluß der Wertigkeit des zur Neutralisation eingesetzten Kations und sein Radius von geringerem Einfluß. So ist beispielsweise eine etwa 5-10 %ige Neutralisation mit dem großvolumigen Triethylamin erfindungsgemäß beim Einsatz von Olefinen der Formel (II) vorteilhaft wirksam.

Die erfindungsgemäße teilweise Neutralisation des Ionenaustauschers bewirkt weiterhin eine beträchtliche Erhöhung der Lebensdauer, während ein unbehandelter Ionenaustauscher deutlich schneller seine Aktivität für die Veresterung verliert. Erfindungsgemäß werden damit die Katalysatorkosten beträchtlich gesenkt.

Bei stärker polymerisationsempfindlichen Olefinen, besonders Diolefinen mit konjugierten Doppelbindungen, wird der Neutralisationsgrad zur möglichst weitgehenden Unterdrückung der Oligomerenbildung auf höhere Werte, beispielsweise 35-85 %, bevorzugt 40-80 %,

- besonders bevorzugt 45-75 % eingestellt. Hierbei sind einwertige Ionen mit einem Radius von 0,68-1,78 Å, bevorzugt 0,9-1,7 Å, besonders wirksam, wobei die Wirksamkeit mit steigendem Radius zunimmt. Die optimale Anpassung an bestimmte einzelne Veresterungsreaktionen kann im Rahmen dieser Beschreibung und der anschließenden Beispiele durch einfache Versuche ermittelt werden.
- 5
- In gleicher Weise wird auch die Oligomerisation und 10 Polymerisation von eingesetzten Carbonsäuren mit olefinischen Doppelbindungen erfindungsgemäß weitgehend unterdrückt. Dies gilt ebenso für Reaktionsprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens, die noch ungesättigte Gruppen enthalten.
- 15 Bei der Veresterung von Diolefinen können sich neben den Estern der Monomeren auch noch Ester der Dimeren und Trimeren bilden.
- 20 Diese Bildung von Estern der Dimeren und Trimeren kann in vielen Fällen erwünscht sein, da hierbei interessante und wertvolle Produkte in hoher Selektivität erhalten werden, die sonst nur schwer zugänglich sind. So eignet sich diese Veresterungsmethode besonders zur selektiven Veresterung von Isopren zu Prenylacetat, einem wertvollen Rohstoff zur Herstellung geruchs-25 intensiver Prenylester, ferner zu den wertvollen Riech-

23.

stoffen wie Geranyl- und Nerylacetat. Beim Geranyl- und Nerylacetat handelt es sich beispielsweise um eine gezielte Acetoxylierung von einem während des Reaktionsablaufs gebildeten Dimeren des Isoprens unter Vermeidung weitergehender Polymerisation.

So ist weiterhin überraschend, daß die erfindungsgemäß einzusetzenden, teilweise durch Kationen neutralisierten Ionenaustauscher, die nach DE-OS 27 06 465 beispielsweise die Veretherung des Butadien unterdrücken, zur Veresterung auch des Butadien herangezogen werden können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin herstellbaren gesättigten und besonders ungesättigten Ester finden Verwendung als Lösungsmittel, Weichmacher, Riechstoffe, wie beispielhaft bereits erwähnt, und als polymerisationsfähige Verbindungen, die sich als Monomere oder als Comonomere einsetzen lassen.

EC 119

Beispiel 1

Zu einer Aufschlämmung von 100 g - bezogen auf die Trockensubstanz - eines handelsüblichen, freie Sulfosäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschers
5 auf der Basis eines mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrols (Lewatit SPC 118 der Fa. Bayer AG) mit 4,08 Milliäquivalent pro Gramm Trockensubstanz in 600 ml entmineralisiertem Wasser lässt man langsam unter Rühren eine Lösung von 13,7 g Kaliumchlorid in 200 ml
10 entmineralisiertem Wasser zutropfen. Nach Beendigung des Zutropfens lässt man 2 Stunden nachröhren. Der Katalysator wird dann abgesaugt, neutral gewaschen und im Vakuum bei 75°C getrocknet. Man erhält einen Kationenaustauscher, dessen Sulfosäuregruppen zu 45 % mit
15 Kaliumionen neutralisiert sind.

Anstelle von Kaliumchlorid können zur Erreichung des gleichen Ergebnisses auch 10,3 g Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Hierbei braucht nicht neutral gewaschen zu werden. Ebenso ist ein Arbeiten in Methanol statt
20 Wasser möglich; das Methanol lässt sich überdies leichter als Wasser vom dotierten Ionenaustauscher abtrennen.

Setzt man statt des Kaliumchlorids bzw. Kaliumhydroxids die äquivalente Menge von 9,8 g Ammoniumchlorid ein, so erhält man einen zu 45 % mit Ammoniumionen dotierten
25 Kationenaustauscher.

EC 119

Beispiel 2

Für eine Veresterung von (Di-)Olefinen mit Eisessig als Säurekomponente empfiehlt sich zur Herstellung eines dotierten Katalysators der folgende einfachere Weg:

- 5 Zu einer Aufschlämmung von 50 g Trockensubstanz eines sulfonsauren Ionenaustauschers wie in Beispiel 1 in 200 ml Eisessig gibt man 9,0 g festes Kaliumacetat in kleinen Portionen unter Rühren und Erwärmen auf 50°C 10 hinzu. Nach einer Stunde ist der Katalysator gebrauchsfertig; seine Sulfonsäuregruppen sind zu 45 % mit Kaliumionen neutralisiert. Zum Einsatz des Katalysators kann der Eisessig abfiltriert werden oder auf den Reaktionsansatz angerechnet werden.
- 15 Entsprechend kann man auch andere Alkalionen mittels der betreffenden Alkaliacetate auf saure Ionenaustauscher auftragen.

Beispiel 3

- 20 In einen Autoklaven von 100 ml Fassungsvermögen wurden die unten angegebenen Mengen Katalysator, Eisessig und 2-Methylbuten-(1) eingefüllt. Nach Verdrängen der Luft wurden 10 bar Argon aufgedrückt. Dann wurde unter Rühren mittels Magnetührer auf 90°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 7 Stunden lang gehalten.

. 26.

Als Katalysatoren wurden eingesetzt:

- a) Ionenaustauscher nach Beispiel 2, Korngröße < 0,2 mm, ohne Kaliumionen;
- b) Katalysator nach Beispiel 2, Korngröße < 0,2 mm, zu 5 45 % mit Kaliumionen dotiert.

Die eingesetzten Katalysatormengen wurden so berechnet, daß die Menge an freien Sulfosäuregruppen gleich war.

Katalysator	nach a)	nach b)
Einsatz Katalysator in g	2,56	5,0
Einsatz Eisessig in g	24,0	24,0
Einsatz 2-Methylbuten-(1) in g	14,0	14,0
Reaktionsprodukte in g	8,46	3,13
davon tert.-Amylacetat in g	0,91	2,53
das entspricht einer Selektivität in %	10,8	80,8

Beispiel 4

- 10 Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei anstatt 2-Methylbuten-1 2-Methyl-butene-2 eingesetzt wurde und die Temperatur von 90 °C nur 5 Stunden gehalten wurde.

Katalysator	wie 3a)	wie 3b)
Einsatz Katalysator in g	2,56	5,0
Einsatz Eisessig in g	24,0	24,0
Einsatz 2-Methylbuten-(2) in g	14,0	14,0
Reaktionsprodukt in g	8,84	3,51
davon tert.-Amylacetat in g	1,13	2,25
das entspricht einer Selektivität in %	12,8	64,1

EC 119

Beispiel 5

In einem Autoklaven von 100 ml Inhalt wurden Katalysator und Eisessig vorgelegt. Nach Verdrängen der Luft wurde Butadien eingefüllt und ein Argondruck von 10 bar eingestellt. Dann wurde unter Röhren mittels Magnet-
5 rührer auf 100 °C aufgeheizt.

Als Katalysatoren wurden eingesetzt:

- a) Ionenaustauscher nach Beispiel 2 ohne Kaliumionen
- b) Katalysator nach Beispiel 2, zu 45 % mit Kalium dotiert
- 10 c) Katalysator ähnlich Beispiel 2, zu 55 % mit Kalium dotiert

Die eingesetzten Katalysatormengen sind so berechnet, daß der Anteil an freien Sulfosäuregruppen konstant bleibt.

Katalysator	nach a)	nach b)	nach c)
Einsatz Katalysator in g	2,56	5,0	6,2
Einsatz Eisessig in g	52,0	52,0	52,0
Einsatz Butadien in g	22,0	23,6	17,5
Reaktionszeit in Stunden	5	5	4
Reaktionsprodukte in g	22,3	15,7	12,0
davon Acetoxybutene in g	6,6	12,0	10,4
das entspricht einer Selektivität in %	30	76	87

. 28.

Die Acetoxybutene bestehen überwiegend aus 1-Acetoxybuten-2, gefolgt von 3-Acetoxybuten-1 und 4-Acetoxybuten-1. Durch Hydrieren lassen sich diese in n-Butyl- und Isobutylacetat überführen.

5 Beispiel 6

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer wurden 180 g = 3 Mol Eisessig und im Tropftrichter 68,1 g = 1 Mol Isopren vorgelegt. Dem Eisessig wurden dann die in 10 der anliegenden Tabelle angegebenen Mengen an fein gepulvertem Katalysator zugesetzt, wobei der Gehalt an Gesamt-Sulfonsäuregruppen (= Summe freie und neutralisierte) konstant gehalten wurde.

Nach Hochheizen auf die angegebenen Temperaturen wurde 15 das Isopren innerhalb von 3 Stunden unter Röhren zuge tropft. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte auf gearbeitet und gaschromatographisch bestimmt.

Aus der Tabelle sieht man den Einfluß der Dotierung der Ionenaustauscher auf die Selektivität der Reaktionsprodukte. Während der nicht-dotierte Ionenaustauscher nach 20 Beispiel 2 überwiegend Isopren zu Terpenen und Sesquiterpenen umsetzt, nimmt mit zunehmender Kalium-Dotierung der Anfall an Prenylacetat zu, obgleich der Anfall an Reaktionsprodukten sinkt, die Selektivität an 25 Prenylacetat steigt erheblich. Gleichzeitig steigt auch der Anfall an Geranyl- und Nerylacetat in den Terpenacetaten.

3105399

Tabelle zu Beispiel 6Veresterung von Isopren mit Essigsäure

Katalysator-Dotierung	keine	K 25	K 35	K 45	Li 35	Na 35	NH ₄ 35	Cs 35	K 45	K 55
In g	5,0	5,2	5,3	5,4	5,0	5,2	5,1	6,0	5,4	5,5
Reakt.-Temp. °C	20	20	20	20	20	20	20	20	30	30
Reakt.-Produkte in g	66,2	57,0	40,2	27,3	57,7	52,4	48,4	37,6	46,7	33,7
davon Prenylacetat in g	6,4	14,9	19,5	16,6	8,8	15,3	21,6	20,2	20,8	20,3
davon C ₁₀ -Acetate in g	16,3	13,6	8,0	3,9	12,6	9,4	7,8	5,5	11,5	3,0
davon Terpenen und Käbere in g	43,5	28,5	12,7	6,8	36,3	27,7	19,0	11,9	14,4	10,4
Isopren-Umsatz in %	85,5	67,3	42,1	26,9	73,0	62,1	52,7	38,8	49,0	34,2
Selektivität an Prenylacetat %	5,8	17,2	36,2	48,1	9,5	19,1	32,0	40,5	32,9	46,4
Selektivität an C ₁₀ -Acetaten %	19,4	20,5	19,5	14,8	17,5	15,4	15,0	14,4	24,0	9,0
Gehalt der C ₁₀ -Acetat in %	8,1	29,8	43,9	55,2	2,9	38,9	55,0	43,7	42,1	52,9
an Geranyl- und Nerylacetat										

* Katalysator-Dotierung: keine = nicht dotierter Ionenaustauscher wie in Beispiel 2;
 K, Li, Na, NH₄, Cs = Kation zur Dotierung!

Zahl = Prozentsatz der mit dem genannten Kation neutralisierten Sulfonatgruppen.

Beispiel 7

In einem Festbettreaktor, der mit 140 g eines mit 45 % Kalium dotierten Katalysators nach Beispiel 2 gefüllt war, wurden 100 ml/h = 1 Mol Isopren zusammen mit 170 ml/h = 3 Mol Eisessig eingespeist. Die Verweilzeit betrug ca. 1 Stunde, die Reaktionstemperatur wurde auf 40°C konstant gehalten. In zwei nachgeschalteten Kolonnen wurde das anfallende Reaktionsprodukt kontinuierlich aufdestilliert, wobei als Kopfprodukt der ersten Kolonne das nicht umgesetzte Isopren bei Normaldruck abdestilliert wurde. Der Sumpfanteil wurde in einer zweiten Kolonne bei 25 bis 65 mbar in Essigsäure als Kopfprodukt und das Gemisch aus Prenylacetat, Terpenen, Sesquiterpenen und Terpenacetaten als Sumpfprodukt aufgetrennt. Das Isopren und der Eisessig, mit Spuren von Prenylacetat, wurden zum Reaktor rückgeführt.

Der Isopren-Umsatz betrug 49 %. Gegenüber den diskontinuierlichen Versuchen erhöhte sich die Selektivität der Prenylacetatbildung merklich, während der Terpenanfall zurückging.

Die Selektivität, bezogen auf umgesetztes Isopren, betrug

Prenylacetat	41,6 %
Terpenacetate	25,4 %
Terpene und Höhere	33,0 %

3105399

- 29 -

• 31 •

Es wurden so aus 10 kg umgesetztem Isopren

7,8 kg Prenylacetat

3,7 kg Terpenacetate

3,3 kg Terpene und Höhere

5 gewonnen.

Die Terpenacetate enthielten ca. 50 % der wertvollen Riechstoffkomponenten Geranyl- und Nerylacetat.

Beispiel 8

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer wurden 50 g getrockneter, nicht-dotierter Ionenaustauscher aus Beispiel 2 und 240 g Eisessig vorgelegt. Unter Rühren ließ man innerhalb von 15 Minuten 10 ml Wasser zutropfen und anschließend 30 Minuten nachrühren. Das Wasser lagerte sich hierbei als Hydroniumion an die Sulfonsäuregruppen des Katalysators an. Dann ließ man bei einer Reaktionstemperatur von 20°C innerhalb von 5 Stunden 68 g = 1 Mol Isopren zutropfen.

Vergleichsweise wurde die Reaktion unter gleichen Bedingungen ohne Wasserbehandlung, d.h. mit normal über Nacht bei 70°C im Vakuum getrocknetem Ionenaustauscher durchgeführt.

Es wurden folgende Ausbeuten und Produkte erhalten:

EC 119

Ionenaustauscher

mit 10ml getrocknet
Wasser

Reaktionsprodukte in g	54,1	66,2
= Umsatz in %, bez. auf Isopren	57,8	88,1
davon Prenylacetat in g	25,9	6,4
= Selektivität in %	35,1	5,7
Geranyl- und Nerylacetat in g	5,1	1,3
Geraniol, Linalool und Terpineole, g	2,0	-
andere C ₁₀ -Alkohole und -Acetate, g	4,7	15,0
Terpene in g	10,7	
Höhersiedende in g	5,7	43,5

Der Vergleich dieser Beispiele zeigt, daß durch Wasserzusatz die Bildung von oligomeren Produkten (Terpene und Terpenacetate) stark zurück gedrängt wird, während überraschenderweise der Anfall an wertvollen Riechstoffkomponenten, wie Geranyl- und Nerylacetat, ferner Geraniol, Linalool und Terpineole stark zunimmt.

Beispiel 9

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer wurden 120 g Eisessig nebst jeweils 10 g feingemahlenem

- a) zu 55 % mit Kaliumionen dotierten Katalysator analog Beispiel 2;
- b) zu 65 % mit Kaliumionen dotierten Katalysator analog Beispiel 2;
- c) zu 75 % mit Kaliumionen dotierten Katalysator analog Beispiel 2

• 33.

vorgelegt. Zu dieser Suspension ließ man unter Rühren innerhalb von 3 Stunden 66,1 g = 1 Mol frisch destilliertes Cyclopentadien zutropfen und eine Stunde nachröhren. Die Reaktionstemperatur betrug 20 °C.

- 5 Folgende Acetoxylierungsprodukte wurden erhalten:

Katalysator mit K ⁺ -Dotierung	55 %	65 %	75 %
Acetoxylierungsprodukte in g	35,1	28,4	23,6
davon			
Cyclopentenylacetat in %	11,7	15,5	21,2
Dicyclopentenylacetat in %	31,9	39,4	47,0
C ₁₅ -Acetat in %	56,4	41,5	31,8

- Daneben entstand Dicyclopentadien. Dieses läßt sich bekanntlich leicht thermisch in das Ausgangsprodukt Cyclopentadien zurückführen, so daß praktisch jeweils diese 10 Acetate in Summe mit 100 %iger Selektivität gebildet wurden.

- Setzt man statt der mit Kalium dotierten Katalysatoren den nicht-dotierten Ionenaustauscher aus Beispiel 2 ein, so tritt totale Polymerisation des Cyclopentadiens 15 bis zur Verkokung ein.

Beispiel 10

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer wurden 222 g Propionsäure nebst jeweils

EC 119

- 22 -

. 34.

- a) 10 g getrockneten und fein gemahlenem nicht-dotiertem Ionenaustauscher bzw.
 b) 10 g getrockneten und fein gemahlenem mit 25 % Kalium dotiertem Katalysator analog Beispiel 2
 5 vorgelegt.

Zu dieser Suspension wurde unter Röhren innerhalb von 6 Stunden 208 g frisch destilliertes Styrol zugetropft. Die Reaktionstemperatur betrug 30°C.

Folgende Produkte wurden erhalten:

10	Katalysator	nach a)	nach b)
Reaktionsprodukte in g		264	192
davon Phenylethylpropionat in g		73	127
bzw. Phenylethylpropionat in %		28	66
Umsatz Styrol in %		93	63
Ausbeute an Phenylethylpropionat in %		21	36
Selektivität Phenylethylpropionat in %		22	57

Beispiel 11

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer wurden 180 g Eisessig nebst 10 g feingemahlenem Katalysator nach Beispiel 2, der mit 45 % Kalium dotiert war, vorgelegt. Unter Röhren und bei konstanter Reaktionstemperatur von 50°C wurde innerhalb von 5 Stunden 86 g frisch destilliertes Vinylacetat zugetropft.

EC 119

. 35.

Es fielen an:

	Reaktionsprodukte	136	g
	davon 1,1-Diacetoxyethan	127	g
	davon 1,1-Diacetoxyethan	93	g
5	Selektivität bezogen auf Vinyl-acetat	87	%

Beispiel 12

In einen Festbettreaktor wurde ein Buten-Eisessig-Gemisch folgender Zusammensetzung

10	i-Butan	2,35	%
	n-Butan	8,97	%
	i-Buten	0,49	%
	n-Buten-1	10,28	%
	n-Buten-2 trans	19,74	%
15	n-Buten-2 cis	12,27	%
	höhere Kohlenwasserstoffe	0,08	%
	Eisessig	45,52	%

kontinuierlich bei einer konstanten Temperatur von 100° und einem Druck von 20 bar über dotierte Katalysatoren gefahren, Das Molverhältnis Summe C₄-Olefine:Eisessig betrug 1 : 1. Die Einsatzmenge (Summe C₄-Schnitt + Eisessig) betrug 25 g = 33 ml pro Stunde. Die in der Tabelle angegebenen Mengen Katalysator entsprechen infolge der Quellung einem Volumen von etwa 30 ml. Somit betrug die LHSV (liquid hourly space velocity) etwa 1 ml Substrat

EC 119

pro 1 ml Katalysator pro Stunde. Die Reaktionsprodukte wurden gesammelt und jeweils alle 4 Stunden bilanziert. Die Katalysatoren hatten jeweils als Grundlage den Ionenaustauscher Lewatit SPC 118 in gekörneter Form und waren entsprechend den Beispielen 1 bzw. 2 mit 5 %, 15 % und 25 % Kalium-, 5 % Barium-, 5 % Zink- und 5 % Eisen-III-Ionen, ferner 5 %, 10 % und 25 % Triethylammoniumion (TEA) dotiert. Als Vergleich wurde der nicht dotierte Lewatit SPC 118 eingesetzt. Bei der Katalysatoreinwage wurde der Gehalt an Gesamt-Sulfonsäuregruppen (= Summe freie und neutralisierte) konstant gehalten.

An der Tabelle sieht man den Einfluß der Dotierung der Ionenaustauscher auf die Ausbeute und Selektivität des 2-Butylacetats bzw. der C₄-Dimeren. Mit zunehmender Dotierung mit Kalium-Ionen nehmen Ausbeute und Selektivität des 2-Butylacetats zu, während die C₈-Olefine entsprechend abnehmen. Eine jeweils 5 %ige Dotierung des Ionenaustauschers mit Kalium, Barium oder Triethylamin bringt etwa die gleiche Ausbeutesteigerung an 2-Butylacetat. Mit 25 % Triethylamin sinkt der Anfall an Butylacetat stark, obgleich die Selektivität noch zunimmt.

Tabelle zu Beispiel 12:

EC 119

Veresterung n-Buten mit Essigsäure

Katalysator-Dotierung *	keine	K 5	K 10	K 25	Ba 5	TEA 5	TEA 10	TEA 25	Zn 5	Fe(III) 5
Katalysator in g	10,7	10,8	10,9	11,2	10,9	10,9	11,2	11,9	10,8	10,7
Einsatz Essigsäure in g	44,2	45,8	45,8	45,8	44,2	45,5	45,5	45,5	45,5	45,5
Einsatz C ₄ -Schnitt in g	55,8	54,2	54,2	54,2	55,8	54,5	54,5	54,5	54,5	54,5
davon Butene in g	44,5	42,9	42,9	42,9	44,5	43,1	43,1	43,1	43,1	43,1
Reaktionsprodukte in g	58,8	60,5	59,4	59,0	58,4	60,2	59,2	43,5	59,8	60,9
davon 2-Butylacetat in g	53,1	56,0	56,4	57,0	55,2	55,8	55,9	42,1	52,8	53,7
davon C ₄ -Ditere in g	5,7	4,5	3,0	2,0	3,2	4,4	3,2	1,4	7,0	7,2
Essigsäure-Umsatz in %	62,1	63,2	63,6	64,3	64,5	63,4	63,5	47,8	60,0	61,0
Buten-Umsatz in %	71,7	73,7	70,6	69,0	68,2	72,6	70,3	50,5	75,5	77,1
Selektivität an 2-Butylacetat in %	81,8	85,8	90,1	93,3	89,3	86,0	89,3	93,6	78,5	78,2

* Katalysator-Dotierung: keine = nicht dotierter Ionenaustauscher wie in Beispiel 2;

K, Ba, TEA, Zn, Fe(III) = Kation zur Dotierung

Zahl = Prozentsatz der mit dem genannten Kation neutralisierten Sulfonstürenguppen.

3105399

37

37

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.